

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86114234.7

51 Int. Cl. 4: C08F 220/04, C08F 2/10

22 Anmeldetag: 15.10.86

30 Priorität: 19.10.85 DE 3537276

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.87 Patentblatt 87/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Nowakowsky, Bernhard Henryk, Dr.
 Schuckertstrasse 10
 D-6700 Ludwigshafen(DE)
 Erfinder: Beck, Jürgen
 Siegfriedstrasse 31
 D-6800 Mannheim 24(DE)
 Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.
 Weinheimer Strasse 46
 D-6703 Limburgerhof(DE)
 Erfinder: Vamvakaris, Christos, Dr.
 Riedweg 6
 D-6701 Kallstadt(DE)

54 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten.

57 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von Monomermischungen, die pro 100 Gew.-Teile einer zu jeweils 50 bis 100 Mol.% neutralisierten Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylpyrrolidon mit 0,01 bis 5 Gew.-Teilen eines Vernetzers, in 20 bis 65 gew.%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiatoren bei Temperaturen von 45 bis 95°C in einem einwelligen zylindrischen Mischer, an dessen Rührwelle Scheibensegmente angeordnet sind, die am äußeren Ende Mischbarren in einer solchen Anordnung aufweisen, daß dadurch eine Förderung der am Anfang des Mixers zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirkt wird, die wäßrige Monomerlösung im Mischer unter einem Druck von 100 bis 800 mbar polymerisiert, während der Polymerisation einen Teil des Wasser entfernt, so daß ein krümeliges Gel mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 70 Gew.% ausge-
 tragen wird.

EP 0 223 063 A2

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten

Aus der DE-OS 34 32 690 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten Polymerisaten bekannt, bei dem man wasserlösliche Monomere in Gegenwart eines Vernetzers und von Initiatoren in einem Kessel polymerisiert, der mit einer Mehrzahl von parallel zueinander angeordneten rotierenden Rührerwellen ausgerüstet ist, die mit Rührerblättern versehen sind. Die Polymerisation wird kontinuierlich in einem Zweiarms-Typknetter oder beispielsweise in einem Dreischafstknetter durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur liegt vorzugsweise in dem Bereich von 70 bis 100°C. Bei diesem Reaktortyp findet eine starke Rückvermischung statt, so daß die Monomerlösung auf das fein zerteilte wasserhaltige Gelpolymere gegeben wird und die Polymerisation des Monomeren auf der Oberfläche des Polymergels abläuft. Die so herstellbaren feinteiligen Polymerisatgele haben einen relativ hohen Restmonomergehalt und erhebliche Mengen an extrahierbaren, d.h. löslichen Anteilen. Sie müssen in einem gesonderten Verfahrensschritt einer Nachpolymerisation und Nachvernetzung unterworfen werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, bei dem Polymerisate mit einem geringeren Restmonomerengehalt sowie geringen Mengen an extrahierbaren Anteilen anfallen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von Monomerenmischungen, die pro 100 Gew.-Teile mindestens eines Monomeren der Gruppe

a) einer zu jeweils 50 bis 100 Mol.% mit Alkalimetall- oder Ammoniumbasen neutralisierten Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylpyrrolidon,

b) 0 bis 30 Gew.-Teile andere wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere,

c) 0 bis 20 Gew.-Teile wasserunlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere und

d) 0,01 bis 5 Gew.-Teile eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren als Vernetzer enthalten, in 20 bis 65 gew.-%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiatoren bei Temperaturen von 45 bis 95°C, wenn man die wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit den Initiatoren kontinuierlich einem einwelligen zylindrischen Mischer zuführt, an dessen Rührwelle Scheibensegmente angeordnet sind, die am äußeren Ende Mischelemente in einer solchen Anordnung aufwei-

sen, daß dadurch eine Förderung der am Anfang des Mixers zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirkt wird, die wäßrige Monomerlösung im Mischer unter einem Druck von 100 bis 800 mbar polymerisiert, während der Polymerisation einen Teil des Wassers entfernt, so daß am Ende des Mixers krümelige Gelteilchen mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 70 Gew.% ausgetragen werden.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Betracht, die jeweils zu 50 bis 100 Mol.% mit Alkalimetall- oder Ammoniumbasen neutralisiert sind, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylpyrrolidon. Für die partielle bzw. vollständige Neutralisation der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verwendet man vorzugsweise Natronlauge oder Kalilauge. Die Neutralisation kann selbstverständlich auch mit Hilfe von Soda oder Pottasche sowie mit Ammoniak, oder substituierten Aminen wie Trimethylamin, Tri-n-Octylamin und Triethanolamin vorgenommen werden. Die Monomeren der Gruppe (a) können entweder allein oder in Mischung untereinander in jedem beliebigen Verhältnis bei der Copolymerisation eingesetzt werden. So kann man beispielsweise Monomerenmischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, aus Acrylsäure und Acrylamid, aus Acrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid oder aus Acrylamid und N-Vinylpyrrolidon der Copolymerisation unterwerfen. Vorzugsweise verwendet man jedoch als Monomer der Gruppe (a) zu 50 bis 100 Mol.% mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisierte Acrylsäure.

Die Monomeren der Gruppe (b) bestehen aus anderen wasserlöslichen monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Hierzu gehören beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylpyridiniumsalze, N-Vinylformaid, basische Acrylate oder Methacrylate in Form der Salze mit starken Mineralsäuren oder in quaternisierter Form, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Dimethylaminopropylacrylat. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören auch die Hydroxialkylacrylate und Hydroximethacrylate, z.B. Hydroxiethylacrylat, Hydroxiethylmethacrylat, Hydroxiisopropylacrylate, Hydroxiisopropylmethacrylate, Hydroxiisobutylacrylate, Hydroxiisobutylmethacrylate sowie Acrylsäureester und Methacrylsäureester, die durch Veresterung von Polyethylenglykolen mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure im Molverhältnis 1:1 erhalten werden. Pro 100 Gew.-Teile der Monomeren der Gruppe (a) verwendet man 0 bis 30 Gew.-Teile der Monomeren der Gruppe (b).

Zu den Monomeren der Gruppe (c) gehören wasserunlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere. Hierbei handelt es sich beispielsweise um die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen, 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, Fumarsäurediethylester, Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylaceton und Vinylpropionat. Pro 100 Gew.-Teile der Monomeren der Gruppe (a) setzt man bei der Copolymerisation 0 bis 20 Gew.-Teile der Monomeren der Gruppe (c) ein.

Zu den Monomeren der Gruppe (d) gehören Vernetzer, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, z.B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8500 ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Butandiolacrylat, Hexandiolacrylat, Hexandiolmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Trimethylolpropan, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestertes Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylthyldiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether, Trimethylolpropaniallylether und Divinylethylenharnstoff. Die Monomeren der Gruppe (d) werden -bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomeren der Gruppe (a) - in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen bei der Copolymerisation verwendet. Die Vernetzer werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Monomeren (a) eingesetzt werden.

Die Monomeren werden in wässriger Lösung polymerisiert. Die wasserunlöslichen Monomeren können, falls sie bei der Copolymerisation miteingesetzt werden, mit Hilfe von Emulgatoren in der wässrigen Lösung fein verteilt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte Nonylphenole, ethoxyliertes Ricinusöl, Alkylsulfate, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbite, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester und Alkylsulfonate.

Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Monomeren der Gruppe (a) eingesetzt. Die Konzentration der wässrigen Monomerlösung liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 50 Gew.-%.

Als Initiatoren eignen sich hauptsächlich wasserlösliche Radikale bildende Verbindungen, z.B. Azostarter wie 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-Amidinopro-

pan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin), 4,4'-Azobis-(4-cyanopentancarbonsäure), 2-Carbamoylazo-isobutyronitril sowie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Di-2-ethylhexylperoxidcarbonat, Dicyclohexyl-peroxidcarbonat, Bis-(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxidcarbonat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylpermaleinat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Wasserstoffperoxid, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat sowie Redoxkatalysatoren, wobei als reduzierende Komponente Eisen(II)-ammoniumsulfat, Ascorbinsäure, Natriumethylsulfat, Dinatriumdisulfid und Natriumhydrogensulfid in Betracht kommen. Die Initiatoren können entweder allein oder in Mischung angewendet werden. Die Zerfallsgeschwindigkeit der sehr hoch zerfallenden Peroxide kann durch Mitverwendung von organischen Metallkomplexverbindungen, z.B. Kupferacetylacetonat, erniedrigt werden, so daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxide der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur angepaßt werden kann. Vorzugsweise verwendet man Redoxkatalysatoren aus einem oder mehreren Peroxiden und einem Reduktionsmittel. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Persulfaten oder Perestern oder Mischungen aus Persulfaten und Perestern als ein Bestandteil von Redox-Polymerisationsinitiatoren. Die Polymerisationsinitiatoren werden in einer Menge von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren angewendet.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln, kann man auch in Gegenwart eines Polymerisationsreglers polymerisieren, z.B. von Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thioglykolsäure, Dodecylmercaptan, Ameisensäure oder halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Brommethan oder Tetrachlorkohlenstoff. Die Polymerisationsregler werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die an der Polymerisation eingesetzten Monomeren, verwendet.

Die wässrige Monomerenlösung wird zusammen mit dem Initiator bzw. mehreren Initiatoren kontinuierlich einem einwelligen zylindrischen Mischer zugeführt, an dessen Rührwelle Scheibensegmente angeordnet sind, die am äußeren Ende Mischbarren in einer solchen Anordnung aufweisen, daß dadurch eine Förderung der am Anfang des Mixers zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirkt wird, wo gegebenenfalls eine Stauscheibe angeordnet ist. Die Stauscheibe dient zur Regulierung des Füllgrades des Mixers. Bei Erreichen eines bestimmten Füllungsgrades des Mixers gelangen das rieselfähige, nicht klebende feinteilige Gel über die Stauscheibe zur Austragsöffnung, die seitlich oder am Boden des zur Einfüllöffnung entgegengesetz-

ten Endes des Mixers angeordnet ist. Das feinteilige Gel kann durch freien Fall oder durch an der Rührwelle befestigte Austragshilfen aus dem Mixer ausgetragen werden. Bevorzugt wird ein Mixer, der keine Stauscheibe enthält und bei dem der Austrag nach unten durch freien Fall erfolgt.

Die wäßrige Monomerlösung kann den Initiator gelöst oder dispergiert enthalten. Die Initiatoren können jedoch auch getrennt von der Monomerlösung dem einwelligen zylindrischen Mixer zugeführt werden. Der Mixer kann nach Bedarf beheizt und gekühlt werden. Die Monomerlösung wird darin bei einer Temperatur in dem Bereich von 45 bis 95°C und unter einem Druck von 100 bis 800 mbar (absolut) polymerisiert. Unter diesen Bedingungen verdampft im Mixer ein Teil des Wassers, das über die Druckhaltevorrichtungen aus dem Mixer entfernt wird. Während an der Zugabestelle der Monomeren in den Mixer die Stoffe in flüssiger Form vorliegen geht die Konsistenz der Reaktionsmischung über einen hochviskosen Zustand in ein krümeliges Gel über, das durch die kontinuierliche Förderwirkung des Mixers am Ende des Mixers ausgetragen wird. Die Polymerisationswärme wird durch Verdampfung eines Teils des Wassers der wäßrigen Monomerlösung aus dem System entfernt. Es ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr leicht möglich, die Polymerisationstemperatur mit Hilfe der Einstellung des Drucks zu kontrollieren. Bei der Polymerisation entsteht ein Gel, das im Mixer zu einem feinteiligen krümeligen Gel zerteilt und als solches dann ausgetragen wird. Wichtig ist dabei, daß während der Polymerisation im Mixer nur ein Teil des Wasser entfernt wird, so daß am Ende des einwelligen Mixers krümelige Gelteilchen mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 70 Gew.% anfallen. Bei höheren Feststoffgehalten des Gels kompaktieren die feinteiligen Gelteilchen zu schwer-förderbaren Klumpen, deren Zerkleinerung einen hohen Energieaufwand erfordern würde. Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im einwelligen Mixer beträgt 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten.

Der einwellige zylindrische Mixer hat ein Verhältnis von Durchmesser:Länge von 3:1 bis 20:1. Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Auf die gesamte Länge der Rührwelle verteilt befinden sich 2 bis 25 dieser Scheibensegmente, wobei ein Scheibensegment aus 2 bis 7 Einzelelementen besteht, die propellerartig angeordnet sind. Die Mischelemente, die sich am äußeren Ende der Scheibensegmente befinden, bewirken die Förderung der im Stadium der Polymerisation befindlichen Mischung innerhalb des Mischgeräts und verhindern gleichzeitig, daß sich Polymergel an der Innenwand des Mixers ablagert, weil die Mischelemente in der Nähe der

inneren Wandung des zylinderförmigen Mixers vorbeilaufen. Als Mischelemente sind z.B. wandgängige Mischbarren oder pflugscharartig ausgeformte Aufsätze geeignet. In dem Mixer befinden sich außerdem noch eingebaute Gegenhaken mit Flansch um das bei der Polymerisation entstehende Gel von den Scheibensegmenten der Rührwelle und den Mischbarren zu entfernen.

Das bei der Polymerisation im einwelligen Mixer anfallende krümelige Gel wird danach getrocknet. Der Trocknungsschritt kann nach allen bekannten Verfahrensweisen erfolgen, z.B. in einer Wirbelschicht, auf einem Umlufttrocknungsband, Vakuumtrocknungsband oder mit Hilfe einer Mikrowellentrocknung, oder bevorzugt unter vermindertem Druck in einem einwelligen Knetter unter intensivem Durchkneten des Polymergels. Dieser Trocknungsschritt wird vorzugsweise in einem einwelligen Knetter bei einem Druck von 5 bis 300, vorzugsweise 20 bis 70 mbar und Temperaturen von 30 bis 170°C durchgeführt. Nach dem Trocknen erhält man ein rieselfähiges Polymergel, das eine sehr hohe Wasseraufnahme hat und als Bodenverbesserungsmittel bzw. als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln, z.B. Windeln Verwendung finden kann. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

Bestimmung des Absorptionsvermögens:

In den Beispielen wurde jeweils das Absorptionsvermögen des hergestellten Gels für physiologisches Kochsalz angegeben. Es wurde dadurch ermittelt, daß man 0,2 g des Polymeren in einem teebeutelartig geformten Filterpapiertütchen einschloß und 10 Minuten lang in eine 0,9 %ige wäßrige Kochsalzlösung eintauchte. Nach Subtraktion der Sorption des leeren Tütchens errechnete man jeweils die Aufnahmefähigkeit des Polymeren.

Bestimmung der löslichen Anteile:

Der Gehalt der nicht in das Netzwerk der Polymeren eingebundenen löslichen Anteile wurde durch 8stündige Quellung des Polymeren in Wasser und Messung des Kohlenstoffgehalts der wäßrigen Lösung bestimmt.

Beispiel 1

Man stellte zunächst eine als Zulauf 1 bezeichnete Monomerlösung her, die auf 1000 Teile wäßriger Lösung 392 Teile Acrylsäure und Natriumacrylat im Molverhältnis 1:3 sowie 4 Teile N,N'-Methylen-bisacrylamid und 4 Teile Ammoniumpersulfat enthält. Als Zulauf 2 wurde eine Lösung von 3 Teilen Natriumbisulfid in 1000 Teilen Wasser verwendet. Man pumpte gleichzeitig Zulauf 1 mit einem Durchsatz von 10.000 Teilen pro Stunde und

Zulauf 2 in einer Menge von 150 Teilen je Stunde in einen 6 Liter fassenden einwelligen zylindrischen Mischer, an dessen Rührwelle Scheibensegmente angeordnet waren, die am äußeren Ende Mischbarren in einer solchen Anordnung aufwiesen, daß dadurch eine Förderung der am Anfang des Mischers zugegebenen Monomerlösung in axialer Richtung zum Ende des Mischers bewirkt wurde. Das Verhältnis von Durchmesser zu Länge betrug bei dem Mischer 7:1. Auf der Rührwelle waren jeweils 8 Scheibensegmente in einem Abstand von 15 cm angeordnet, wobei ein Scheibensegment aus drei Einzelementen bestand.

Die Rührwelle und das Gehäuse des einwelligen Mischers wurden auf 45°C erhitzt und im Inneren des Mischers ein Druck von 500 mbar eingestellt. Die im Mischer befindliche polymerisierende Mischung hatte eine maximale Temperatur von 84°C. Aus dieser Mischung wurde während der Polymerisation laufend Wasser abdestilliert, so daß am Ende des einwelligen Mischers ein krümeliges Polymerisat mit einem Feststoffgehalt von 46 % erhalten wurde. Die mittlere Verweilzeit im Mischer betrug 20 Minuten.

Das erhaltene krümelige Gel wurde anschließend in einem Knetter bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 60 mbar auf einen Feststoffgehalt von 97,8 % getrocknet.

Ein Gramm des so erhaltenen Polymerisats nahm 52 g physiologische Kochsalzlösung auf.

Durch Quellung in Wasser ließen sich 6 % lösliche Anteile extrahieren.

Beispiel 2

Man bereitete einen Zulauf 1, der auf 1000 Teile wäßriger Lösung 250 Teile Acrylsäure und Natriumacrylat im Molverhältnis 1:3, 748 Teile Wasser, 2 Teile N,N'-Methylen-bisacrylamid und 2 Teile Ammoniumpersulfat enthielt sowie einen Zulauf 2, der aus einer Lösung von 3 Teilen Natriumhydrogensulfit in 1000 Teilen Wasser bestand. Stündlich wurden jeweils 10.000 Teile des Zulaufs 1 und 50 Teile des Zulaufs 2 in den in Beispiel 1 beschriebenen einwelligen zylindrischen Mischer gepumpt. Der Mischer wurde auf eine Temperatur von 60°C erwärmt. Die Polymerisation wurde bei einem Druck von 200 mbar und einer max. Temperatur von 63°C durchgeführt. Die mittlere Verweilzeit betrug 40 Minuten. Man erhielt ein feinteiliges krümeliges Gel mit einem Feststoffgehalt von 28 %. Das wasserhaltige Polymere trocknete man in einem Knetter bei 170°C unter einem Druck von 150 mbar bis auf einen Restmonomergehalt von 0,4 %. 11 % lösliche Anteile konnten nach Quel-

lung in Wasser abgetrennt werden. Ein Gramm des Polymeren nahm 46 g physiologische Kochsalzlösung auf.

Beispiel 3

Man bereitete einen Zulauf 1, der auf 1000 Teile wäßriger Lösung, 425 Teile Acrylsäure und Natriumacrylat im Molverhältnis 1:3, 570 Teile Wasser, 2 Teile Polyethylenoxidacrylat vom Molekulargewicht 750, 2,5 Teile Ammoniumpersulfat und 0,5 Teile tert.-Butylperbenzoat enthielt. Als Zulauf 2 wurde eine Lösung von 3 Teilen Natriumethylsulfinat in 1000 Teilen Wasser verwendet. Zulauf 1 wurde in einer Menge von 10.000 Teilen pro Stunde und gleichzeitig damit der Zulauf 2 in einer Menge von 50 Teilen pro Stunde dem in Beispiel 1 beschriebenen einwelligen Mischer, der auf eine Temperatur von 50°C erhitzt war, zugeführt. Bei einem Druck von 200 mbar betrug die maximale Polymerisationstemperatur 59°C. Die mittlere Verweilzeit im einwelligen Mischer betrug 25 Minuten. Am Ende des Mischers wurde ein krümeliges Gel ausgetragen, das einen Feststoffgehalt von 47 % hatte. Getrocknet wurde in einem Knetter bei einer Temperatur von 80°C unter einem Druck von 10 mbar bis auf einen Restwassergehalt von 1,1 %. Der Gehalt an löslichen Anteilen wurde nach Quellung in Wasser zu 7 % bestimmt. 1 g des so hergestellten Copolymerisats nahm 54 g physiologische Kochsalzlösung auf.

Beispiel 4

Man bereitete einen Zulauf 1, der auf 1000 Teile wäßriger Lösung, 495 Teile Acrylsäure und Kaliumacrylat und Acrylamid im Molverhältnis 1:3:1, 500 Teile Wasser, 2 Teile Trimethylolpropantriacyrat, 2 Teile Natriumpersulfat, ein Teil tert.-Butylpermaleinat enthielt sowie einen Zulauf 2 aus 5 Teilen Ascorbinsäure in 1000 Teilen Wasser. Zulauf 1 wurde in einer Menge von 10.000 Teilen pro Stunde zusammen mit dem Zulauf 2 in einer Menge von 50 Teilen pro Stunde dem in Beispiel 1 beschriebenen einwelligen Mischer zugeführt. Die Temperatur des Mischers wurde auf 50°C eingestellt. Die Polymerisation der Monomerlösung erfolgte im Mischer unter einem Druck von 700 mbar bei einer max. Temperatur von 95°C. Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches betrug 12 Minuten. Am Ende des einwelligen Mischers wurde ein feinteiliges, krümeliges Gel mit einem Feststoffgehalt von 54 % ausgetragen. Nach Trocknung bei 60°C unter einem Druck von 30 mbar wurde ein Produkt mit 97,5 % Feststoffgehalt erhalten. 1 g des so hergestellten Polymergels nahm 56 g physiologi-

sche Kochsalzlösung auf. 4 % lösliche Anteile konnten nach Quellung in Wasser nachgewiesen werden.

Vergleichsbeispiel

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde eine Monomerenlösung, die auf 1000 Teile wäßriger Lösung 396 Teile Acrylsäure und Natriumacrylat im Molverhältnis 1:3 sowie 4 Teile N,N'-Methylenbisacrylamid enthielt in einem 4 Liter fassenden Knetzer aus V2A-Stahl mit parallel angeordneten Knetelementen (in Doppel-Fischschwanz-Form) durch Beheizen des Kneters auf 45°C erwärmt. Bei dieser Temperatur gab man dann 4 Teile Ammoniumpersulfat zu und homogenisierte die Mischung. Die Polymerisation wurde durch das Zufügen von 0,4 Teilen Natriumhydrogensulfit in 4,6 Teile Wasser gestartet. Nach dem Durchlaufen einer viskosen Phase erhielt man ein gelartiges Polymerisat, das durch die Scherwirkung der Rührblätter des Kneters zu feinen Partikeln verteilt wurde. Die max. Polymerisationstemperatur lag bei 93°C. Das so hergestellte Polymergel hatte nach Trocknung bei 180°C in einem Umlufttrockenschrank ein Absorptionsvermögen von 51 g physiologischer Kochsalzlösung pro Gramm Polymer. Es enthielt 41 % durch Quellung in Wasser extrahierbare lösliche Anteile.

Ansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von Monomerenmischungen, die pro 100 Gew.-Teile mindestens eines Monomeren der Gruppe

a) einer zu jeweils 50 bis 100 Mol.% mit Alkalimetall- oder Ammoniumbasen neutralisierten Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylpyrrolidon,

b) 0 bis 30 Gew.-Teile andere wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere,

c) 0 bis 20 Gew.-Teile wasserunlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere und

d) 0,01 bis 5 Gew.-Teile eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren als Vernetzer enthalten,

in 20 bis 65 gew.%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiatoren bei Temperaturen von 45 bis 95°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung der Monomeren zusammen mit den Initiatoren kontinuierlich einem einwelligen zylindrischen Mischer zuführt, an dessen Rührwelle Scheibensegmente angeordnet sind, die am äußeren Ende Mischelemente in einer solchen Anordnung aufweisen, daß dadurch eine Förderung der am Anfang des Mixers zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirkt wird, die wäßrige Monomerlösung im Mischer unter einem Druck von 100 bis 800 mbar polymerisiert, während der Polymerisation einen Teil des Wassers entfernt, so daß am Ende des Mixers krümelige Gelteilchen mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 70 Gew.% ausgetragen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Acrylsäure, die zu 50 bis 100 Mol.% mit Natronlauge und/oder Kalilauge neutralisiert ist, mit einem mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren kontinuierlich copolymerisiert.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Mischer 5 bis 60 Minuten beträgt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzer N,N'-Methylen-bis-acrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate, Trimethylolpropantriacyrat und/oder Butandiol diacrylat einsetzt.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 223 063
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86114234.7

(51) Int. Cl.⁴: C08F 220/04 , C08F 2/10

(22) Anmeldetag: 15.10.86

(30) Priorität: 19.10.85 DE 3537276

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.87 Patentblatt 87/22(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(98) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 05.07.89 Patentblatt 89/27(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Nowakowsky, Bernhard Henryk, Dr.**
Schuckertstrasse 10
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Beck, Jürgen**
Siegfriedstrasse 31
D-6800 Mannheim 24(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Vamvakaris, Christos, Dr.**
Riedweg 6
D-6701 Kallstadt(DE)

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten.

(57) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, gelförmigen Polymerisaten durch Copolymerisieren von Monomermischungen, die pro 100 Gew.-Teile einer zu jeweils 50 bis 100 Mol.% neutralisierten Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylpyrrolidon mit 0,01 bis 5 Gew.-Teilen eines Vernetzers, in 20 bis 65 gew.%iger wäßriger Lösung in Gegenwart von Initiatoren bei Temperaturen von 45 bis 95°C in einem einwelligen zylindrischen Mischer, an dessen Rührwelle Scheibensegmente angeordnet sind, die am äußeren Ende Mischbarren in einer solchen Anordnung aufweisen, daß dadurch eine Förderung der am Anfang des Mixers zugegebenen Stoffe in axialer Richtung zum Ende des Mixers bewirkt wird, die wäßrige Monomerlösung im Mischer unter einem Druck von 100 bis 800 mbar polymerisiert, während der Polymerisation einen Teil des Wasser entfernt, so daß ein krümeliges Gel mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 70 Gew.% ausgetragen wird.

EP 0 223 063 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 4234

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-4 110 521 (R.E. BARNETT)		C 08 F 220/04
D,A	DE-A-3 432 690 (NIPPON SHOKUBAI K.K. CO.)		C 08 F 2/10
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-02-1989	Prüfer CAUWENBERG C.L.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	